

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004238258 A**

(43) Date of publication of application: **26.08.04**

(51) Int. Cl.

**C01B 31/02**  
**C01B 31/06**  
**C23C 16/26**  
**C23C 16/44**

(21) Application number: **2003029812**

(22) Date of filing: **06.02.03**

(71) Applicant: **ULVAC JAPAN LTD**

(72) Inventor: **MIURA OSAMU**  
**HIRAKAWA MASAOKI**  
**MURAKAMI HIROHIKO**

(54) **MANUFACTURING METHOD OF  
CARBONACEOUS MATTER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of realizing lowering of the manufacturing temperature of a carbonaceous matter using a filament CVD method and the longevity of the filament.

SOLUTION: In this method, the carbonaceous matter

comprising a graphite nanofiber, a carbon nanotube, and a diamond is manufactured by the filament CVD method at a temperature not higher than about 1,000°C using a filament structured by at least a metal material which has no stable layer in its phase diagram with carbon and selected from the group consisting of, i.e. Re, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, and Ru.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIP

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238258

(P2004-238258A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 0 1 B 31/02

C 0 1 B 31/02 1 O 1 F

4 G 1 4 6

C 0 1 B 31/06

C 0 1 B 31/06

A

4 K O 3 0

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-29812 (P2003-29812)

(22) 出願日 平成15年2月6日(2003.2.6)

(71) 出願人 000231464

株式会社アルバック

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(74) 代理人 100119585

弁理士 東田 潔

(74) 代理人 100120802

弁理士 山下 雅昭

(74) 代理人 100106105

弁理士 打揚 洋次

(72) 発明者 三浦 治

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 株式

会社アルバック内

(72) 発明者 平川 正明

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 株式

会社アルバック内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン系物質の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 フィラメントCVD法によるカーボン系物質作製温度の低温化、及びフィラメントの長寿命化を実現すること。

【解決手段】 フィラメントとして、炭素との状態図で安定層を持たない金属材料、例えば、Re、Ir、Os、Pd、Pt、Rh、及びRuから選ばれた少なくとも1種の材料で構成されたフィラメントを用いて、フィラメントCVD法により、1000℃程度以下の温度でグラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドからなるカーボン系物質を作製する。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

フィラメント C V D 法により原料ガスからカーボン系物質を作製する方法において、該フィラメントとして炭素との状態図で安定層を持たない金属材料で構成されたフィラメントを用いることを特徴とするカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 2】**

前記炭素との状態図で安定層を持たない金属材料が、炭素との状態図で 1 0 0 0 ℃ 以下で安定層を持たない金属材料であることを特徴とする請求項 1 記載のカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 3】**

前記炭素との状態図で安定層を持たない金属材料として、R e、I r、O s、P d、P t、R h、及び R u から選ばれた少なくとも 1 種の材料を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 4】**

前記カーボン系物質の作製を、1 0 0 0 ℃ 程度以下の温度で行うことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 5】**

前記原料ガスが、一酸化炭素、二酸化炭素、低級アルコール、及び低級炭化水素から選ばれた炭素含有ガスとキャリアガスとからなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 6】**

前記低級アルコールがメタノール、エタノール及びプロパノール等から選ばれたアルコールであり、低級炭化水素がアセチレン、メタン、エタン、エチレン、プロパン等から選ばれた炭化水素であり、キャリアガスが水素ガス、アンモニアガス及び不活性ガス等から選ばれたガスであることを特徴とする請求項 5 記載のカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 7】**

前記カーボン系物質が、グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドからなるカーボン系物質であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

**【請求項 8】**

前記カーボン系物質の作製を、N i、F e、C o、若しくはこれらの金属の少なくとも 1 種類を含む合金からなる触媒層上で又は該金属若しくは合金を含む金属基板上で行うことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、フィラメント C V D 法（触媒 C V D 法）によるカーボン系物質の作製方法に関する。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ等は、電子放出源、水素貯蔵、L i イオン電池等の各種分野で利用できる素材として期待されている。また、これらの物質以外にも、例えば、ダイヤモンド等のように幅広い応用用途が期待されているカーボン系物質が数多くある。

**【0 0 0 3】**

これらのカーボン系物質の作製方法として、例えば、タングステンフィラメントを加熱した環境下で、アセチレンやメタンガスと水素ガスとを流し、接触分解させて基板上で反応させ、カーボンナノチューブを作製させる方法が知られている（例えば、非特許文献 1 参照。）。この文献記載の方法では、1 9 0 0 ℃ に加熱したタングステンフィラメントによってアセチレンと水素ガスとを接触分解させ、ニッケル触媒層上でカーボンナノチューブ

10

20

30

40

50

を選択的に成長させている。

【0004】

上記のようなフィラメントを用いるCVD法は、通常、フィラメントCVD法、ホットフィラメントCVD法、触媒(Cat)-CVD法等といわれている。以下、本明細書中では総称して「フィラメントCVD法」と呼ぶ。

また、従来から、フィラメントCVD法により半導体装置を製造する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。この文献記載の方法では、触媒用フィラメントの材料としてタングステン、モリブデン、タンタルを用い、また、原料ガスとしてシランとアンモニアとを用い、このフィラメントを1600℃以上の高温に通電加熱して、基板上にシリコン窒化物膜を形成している。

【0005】

【非特許文献1】

Tec Dig IEEE Micro Electro Mech Syst, Vol. 14th, Page 301-304, 2001

【特許文献1】

特開2002-110553号公報(

【0065】、

【0067】及び

【0091】)

【0006】

【本発明が解決しようとする課題】

上記従来のタングステンで構成されたフィラメントを用いたフィラメントCVD技術で、メタンガス等と水素ガスとを用いて、カーボンナノチューブを作製するためには、フィラメント温度を2000℃近くまで昇温する必要があり、作製中の熱による素子(デバイス)への悪影響が危惧される。また、このような高温環境下では、タングstenはカーボンと反応してカーバイド化すること等から、フィラメントとしての寿命が極めて短い。これらの現象は、半導体分野での配線、トランジスタへの応用等を考えた際に、量産化へ移行するに当り、品質、生産性、装置稼働率に大きな影響を与える。

【0007】

本発明の課題は、上記した従来技術の問題点を解決することにより、カーボン系物質作製温度の低温化及びフィラメントの長寿命化を実現するために、特定の金属材料で構成されたフィラメントを用いるフィラメントCVD法によりカーボン系物質を作製する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明のカーボン系物質の作製方法は、フィラメントCVD法により原料ガスからカーボン系物質を作製する方法において、フィラメントとしてカーバイドを生成し難い金属材料、すなわち炭素との状態図で安定層を持たない金属材料で構成されたフィラメントを用いることを特徴とする。

炭素との状態図で安定層を持たない金属材料は、炭素との状態図で1000℃以下で安定層を持たない金属材料であることが望ましい。この金属材料として、例えば、Re(レニウム)、Ir(イリジウム)、Os(オスミウム)、Pd(パラジウム)、Pt(プラチナ)、Rh(ロジウム)、及びRu(ルテニウム)から選ばれた少なくとも1種の金属を用いることが望ましい。

【0009】

上記カーボン系物質の作製を、1000℃程度以下で行うことが望ましく、また、下限温度は、この物質を成長せしめることができる温度以上であればよい。上記原料ガスとして、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、メタノール、エタノール及びプロパノール等の低級アルコール、並びにアセチレン、メタン、エタン、エチレン、プロパン等の低級炭化水素から選ばれた炭素含有ガスと、水素ガス、アンモニアガス及び不活性ガス等から選ばれた

10

20

30

40

50

キャリアガスとからなるガスを用いることが望ましい。

上記のようにして得られるカーボン系物質は、グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドからなるカーボン系物質である。

#### 【0010】

上記カーボン系物質の作製を、Ni、Fe、Co、又はこれらの金属の少なくとも1種類を含む合金からなる触媒層上で又は該金属若しくは合金を含む金属基板上で行ってもよい。

上記したようなフィラメント材料を用いることにより、カーボン系物質の作製温度の低温化、及びフィラメントの長寿命化を実現することができる。その結果、カーボン系物質を用いた素子の高品質化、及び装置稼働率の改善が可能になる。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

上記したように、フィラメントCVD法でグラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドなどのカーボン系物質を作製するに際し、このフィラメント材料としてカーバイドになり難い特定の材料、すなわち炭素との状態図で1000℃以下で安定層を持たない金属材料を用いることによって、作製温度の低温化、及びフィラメントの長寿命化を達成することに成功した。

本発明においてフィラメントを構成する金属材料は、上記したRe等の金属から任意に選択した少なくとも1種の材料であればよく、この材料の中には、これらの金属の少なくとも1種類を含む合金も含まれる。

#### 【0012】

本発明においてカーボン系物質作製の原料として用いる原料ガスは、炭素含有ガスとキャリアガスとからなる。この炭素含有ガスとしては、この分野で通常用いられている炭素含有ガスであればすべて使用可能である。例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、低級アルコール、低級炭化水素等を挙げることができる。この低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール及びプロパノール等を挙げることができ、低級炭化水素としては、例えばアセチレン、メタン、エタン、エチレン、プロパン等を挙げることができる。また、キャリアガスとしては、例えば水素ガス、アンモニアガス、並びに窒素及びアルゴン等の不活性ガス等を挙げることができる。キャリアガスは、気相反応における希釈や触媒作用のために使用される。

また、カーボン系物質の成長を促進するために、上記したNi等の触媒として機能する金属からなる触媒層をガラスやSi等からなる基板の上に成膜してもよいし、又はこれらの触媒金属を含んだ金属基板を用いてもよい。

#### 【0013】

本発明に係るカーボン系物質の作製方法を実施するための装置としては、公知のフィラメントCVD装置（例えば、特開平8-250438号公報及び特開2002-110553号公報等参照）を利用することができる。例えば、真空チャンバーである成膜室を有し、この成膜室内に載置される基板の近傍に所定の形状に構成した通電可能な複数のフィラメントを配置し、このフィラメントにAPC（自動圧力調整器）と電流計と電圧計とを有する電気系統を接続し、また、フィラメントの温度をモニタできるように放射温度計等を備え、このフィラメントをカーバイドを生成し難いRe等の金属材料で構成したフィラメントCVD装置を用いることができる。

#### 【0014】

本発明によれば、カーボン系物質は、例えば、電気炉を備えた上記フィラメントCVD装置内に、上記触媒層を形成した基板又は上記触媒金属を含む金属基板を載置し、装置内を減圧状態に保った後、装置内に炭素含有ガスからなる炭素供給ガス及びキャリアガスを導入して、所定の圧力とし、カーボン系物質が成長する温度～1000℃の温度で、所定の時間基板上にカーボン系物質を含む層を成長させることにより作製することができる。圧力は、カーボン系物質の成長が見られる範囲で行えばよく、また、この圧力の上限は、装置コストの経済性を考慮して設定すればよい。

10

20

30

40

50

## 【0015】

## 【実施例】

次に、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## （実施例1）

Reで構成された複数のフィラメントを備えた公知のフィラメントCVD装置内に、触媒となるニッケル層を成膜したSi基板をセットした。装置内を20Paに真空排気後、原料ガスとして、 $\text{CH}_4$  : 200 sccm及び $\text{H}_2$  : 200 sccm ( $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 50 : 50$  容量%)を大気圧になるまで導入した。Reフィラメントを800℃に通電加熱し、その温度に30分間保持し、反応を行った。SEM（走査型電子顕微鏡）及びTEM（透過型電子顕微鏡）により、カーボンナノチューブの成長を確認した。

上記と同様の条件で500時間のカーボンナノチューブ作製プロセスを実施しても、Reがカーバイド化することではなく、成長速度に変動はなかった。このReフィラメントの寿命は、以下に示す比較例1から明らかのように、従来のタングステンで構成されたフィラメントの場合よりも長かった。

## 【0016】

## （比較例1）

フィラメントの構成材料として、従来の熱フィラメントCVD法で使用しているタングステンを採用し、実施例1と同様にしてカーボンナノチューブを作製した。ただし、フィラメント温度をタングステンフィラメントの場合に通常実施されている2000℃まで昇温せしめて反応を行った。反応後、カーボンナノチューブが基板上的Ni触媒層上に選択的に成長していることが確認できた。しかしながら、1時間でタングステンはカーバイド化し、カーボンナノチューブの成長は不良になった。このようにタングステンフィラメントの寿命は極めて短かく、成長が不良になる度に短期間で交換しなければならず、生産コストの点からも問題がある。

また、フィラメント温度を1000℃以下にして上記方法を繰り返したが、基板上にカーボンナノチューブは成長しなかった。

## 【0017】

## 【発明の効果】

本発明によれば、特定の材料で構成されたフィラメントを用いたフィラメントCVD法によりカーボン系物質を作製するので、カーボン系物質作製温度の低温化、及びフィラメントの長寿命化を実現することができる。その結果、カーボン系物質を用いた半導体素子の高品質化、及び成膜装置稼働率の改善が可能になる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年2月7日(2003.2.7)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィラメントCVD法により原料ガスからカーボン系物質を作製する方法において、該フィラメントとして炭素との状態図で安定層を持たない金属材料で構成されたフィラメントを用いることを特徴とするカーボン系物質の作製方法。

【請求項2】

前記炭素との状態図で安定層を持たない金属材料が、炭素との状態図で1000℃以下で安定層を持たない金属材料であることを特徴とする請求項1記載のカーボン系物質の作製方法。

【請求項3】

前記炭素との状態図で安定層を持たない金属材料として、R e、I r、O s、P d、P t、R h、及びR uから選ばれた少なくとも1種の材料を用いることを特徴とする請求項1又は2記載のカーボン系物質の作製方法。

【請求項4】

前記カーボン系物質の作製を、1000℃程度以下の温度で行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

【請求項5】

前記原料ガスが、一酸化炭素、二酸化炭素、低級アルコール、及び低級炭化水素から選ばれた炭素含有ガスとキャリアガスとからなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

【請求項6】

前記低級アルコールがメタノール、エタノール及びプロパノール等から選ばれたアルコールであり、低級炭化水素がアセチレン、メタン、エタン、エチレン、プロパン等から選ばれた炭化水素であり、キャリアガスが水素ガス、アンモニアガス及び不活性ガス等から選ばれたガスであることを特徴とする請求項5記載のカーボン系物質の作製方法。

【請求項7】

前記カーボン系物質が、グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドからなるカーボン系物質であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

【請求項8】

前記カーボン系物質の作製を、N i、F e、C o、若しくはこれらの金属の少なくとも1種類を含む合金からなる触媒層上で又は該金属若しくは合金を含む金属基板上で行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のカーボン系物質の作製方法。

フロントページの続き

(72)発明者 村上 裕彦

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 株式会社アルバック内

Fターム(参考) 4G146 AA02 AA04 AA11 AB06 BA08 BA09 BA11 BA12 BA48 BC09

BC23 BC33A BC33B BC42 BC43 BC44 BC48

4K030 AA09 AA10 AA24 BA27 EA01 FA10 KA25